

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/106372 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 35/495,**
C23C 4/10, F16L 59/00, F01D 5/28

3, 52525 Heinsberg-Randerath (DE). **JUNGEN, Wolfgang** [DE/DE]; Antoniusstrasse 84, 52249 Eschweiler (DE). **STÖVER, Detlev** [DE/DE]; Taubenforst 9, 52382 Niederzier (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/01924

(74) Gemeinsamer Vertreter: **FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH**; Fachbereich Patente, Wilhelm-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Juni 2003 (10.06.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
102 26 295.0 13. Juni 2002 (13.06.2002) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH** [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **VASSEN, Robert** [DE/DE]; Englerthstrasse 10, 52134 Herzogenrath (DE). **SCHWARTZ-LÜCKGE, Sigrid** [DE/DE]; Klosterberg

(54) Title: HEAT-INSULATING LAYER MADE OF COMPLEX PEROVSKITE

(54) Bezeichnung: WÄRMEDÄMMMSCHICHT AUS EINEM KOMPLEXEN PEROWSKIT

(57) **Abstract:** The invention relates to a heat-insulating layer made of a heat-insulating material which has a complex perovskite structure, having a melting point greater than 2500° C and a thermal coefficient of expansion greater than $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in addition to a sintering temperature of more than 1400° C. The inventive heat insulating material is characterised by a first general formula $A_{1+r}(B'_{1/3+x}B''_{2/3+y})_0 3+z$, wherein: A = at least one element from the group (Ba, Sr, Ca, Be), B' = at least one element from the group (Mg, Ca, Sr, Ba, Be), B'' = at least one element from the group (Ta, Nb) and $-0.1 < r, x, y, z < 0.1$; or by a second general formula $A_{1+r}(B'_{1/2+x}B''_{1/2+y})_0 3+z$, wherein: A = at least one element from the group (Ba, Sr, Ca, Be), B' = at least one element from the group (Al, La, Nd, Gd, Er, Lu, Dy, Tb), B'' = at least one element from the group (Ta, Nb) and $-0.1 < r, x, y, z < 0.1$. One particular advantage of the invention is that the heat insulating material BMT is distinguished by the special compositions $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_0 3$. The inventive heat protective layers can be used with or without intermediate layers on the surface of temperature-exposed components.

A1

WO 03/106372

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine Wärmedämmsschicht aus einem Wärmedämmstoff mit einer komplexen Perowskitstruktur, mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 2500° C, mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von mehr als $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sowie mit einer Sintertemperatur von mehr als 1400° C. Der erfindungsgemäße Wärmedämmstoff ist gekennzeichnet durch eine erste allgemeine Formel $A_{1+r}(B'_{1/3+x}B''_{2/3+y})_0 3+z$, wobei gilt: A = wenigstens ein Element der Gruppe (Ba, Sr, Ca, Be), B' = wenigstens ein Element der Gruppe (Mg, Ca, Sr, Ba, Be), B'' = wenigstens ein Element der Gruppe (Ta, Nb) und $-0.1 < r, x, y, z < 0.1$; oder durch eine zweite allgemeine Formel $A_{1+r}(B'_{1/2+x}B''_{1/2+y})_0 3+z$, wobei gilt: A = wenigstens ein Element der Gruppe (Ba, Sr, Ca, Be), B' = wenigstens ein Element der Gruppe (Al, La, Nd, Gd, Er, Lu, Dy, Tb), B'' = wenigstens ein Element der Gruppe (Ta, Nb) und $-0.1 < r, x, y, z < 0.1$. Besonders vorteilhaft hat sich dabei als Material für die Wärmedämmsschicht der Wärmedämmstoff BMT mit der speziellen Zusammensetzung $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_0 3$ herausgestellt. Die erfindungsgemäßen Wärmeschichten sind für den Einsatz mit oder ohne Zwischenschichten auf der Oberfläche von temperaturbelasteten Bauteilen geeignet.

B e s c h r e i b u n g

Wärmedämmsschicht aus einem komplexen Perowskit

Die Erfindung betrifft eine Wärmedämmsschicht, die aus einem komplexen Perowskiten aufgebaut ist.

Stand der Technik

Zur Erhöhung des Wirkungsgrades stationärer und fliegender
5 Gasturbinen werden heute immer höhere Gastemperaturen in diesen Maschinen angestrebt. Hierzu werden Bauteile der Turbinen mit Wärmedämmsschichten (WDS) versehen, die in der Regel aus Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) bestehen. Eine Haftvermittlerschicht (HVS) aus einer MCrAlY-Legierung
10 (M = Co, Ni) oder einer Aluminidschicht zwischen dem Substrat und der Wärmedämmsschicht dient hauptsächlich dem Oxidationsschutz des Substrates. Mit diesen Systemen können heute Oberflächentemperaturen der Turbinenbauelemente bis zu 1200°C realisiert werden.

15

Eine weitere Erhöhung auf über 1300°C wird angestrebt, ist jedoch mit den gängigen Werkstoffen, insbesondere mit YSZ nicht realisierbar ist. Das über Plasmaspritzen oder Elektronenstrahlverdampfung abgeschiedene Zirkonoxid unterliegt bei Temperaturen über 1200°C einer Phasenumwandlung sowie beschleunigten Sintervorgängen, die innerhalb der Betriebszeit zu einer Schädigung der Schicht führt. Bei gleicher Wärmeleitfähigkeit der Wärmedämmsschicht und gleicher Schichtdicke führen höheren Oberflächentemperaturen auch zu höheren Temperaturen in der Haftvermittlerschicht und dem Substrat. Diese Temperatursteigerung führt ebenfalls zu einer beschleunigten Schädigung des Werkstoffverbundes.

Aus diesen Gründen wird weltweit nach neuen Materialien gesucht, die das teilstabilisierte Zirkonoxid als Material für eine Wärmedämmsschicht ablösen könnten.

Aus DE 100 56 617 A1 ist bekannt, Selten-Erden Perowskite mit La, Ce, Pr, oder Nd auf der A-Position und Er, Tm, Yb oder Lu auf der B-Position als Materialien für Wärmedämmsschichten einzusetzen. Sie zeichnen sich durch eine hohe Schmelztemperatur aus, die je nach Material oberhalb von 1800°C, insbesondere sogar oberhalb von 2000°C liegen. Bis zu dem Bereich, indem der Werkstoff seine Schmelztemperatur erreicht, zeigt ein solcher Werkstoff keine Phasenumwandlung und kann damit für entsprechende Zwecke, insbesondere als Wärmedämmsschicht, eingesetzt werden. Eine weitere Eigenschaft dieser vorgenannten Perowskite ist deren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von typischerweise mehr als $8,5 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Ferner ist auch eine geringe Wärmeleitfähigkeit von weniger als 2,2 W/mK für den Einsatz als Wärmedämmsschicht vorteilhaft.

Perowskite mit diesen Eigenschaften eignen sich besonders gut als Wärmedämmsschicht auf einem metallischen Substrat, da der angepaßte thermische Ausdehnungskoeffizient mechanische Spannungen zwischen den beiden Materialien bei Temperaturerhöhung verringert und die geringe Wärmeleitfähigkeit ein Überhitzen des Substrates regelmäßig verhindert.

Weiterhin ist eine komplexe Perowskitfamilie mit der allgemeinen Form $\text{A}^{2+}(\text{B}_{1/3}^{2+}\text{B}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$ bekannt, die aufgrund ihrer Temperaturen ausgleichenden Wirkung und als verlustarme Dielektrika Verwendung in vielen drahtlosen Kommunikationsvorrichtungen finden (L. Dupont, L.Chai, P.K.Davies: "A- and B-site order in $(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ perowskites"; A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, "The perowskite structure - a review of its role in ceramic science and technology", Mat. Res. Innovat. (2000) Vol. 4., 3-26).

Aufgabe und Lösung

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Wärmedämmstoff für eine Wärmedämmsschicht zur Verfügung zu stellen, welche die Anforderungen an eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, eine hohe Sintertemperatur gleichzeitig eine gute Phasenstabilität bis zu Temperaturen über 1300°C erfüllt. Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung thermisch beanspruchte Bauteile mit einer solchen Wärmedämmsschicht zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird gelöst durch einen Wärmedämmstoff für eine Wärmeschutzschicht mit der Gesamtheit der Merkmale des Hauptanspruchs sowie durch die Verwendung dieses Wärmedämmstoffs als Wärmedämmsschichten auf der Oberfläche von Bauteilen gemäß Nebenanspruch. Vorteilhafte Ausführungsformen ergeben sich aus den jeweils darauf rückbezogenen Ansprüchen.

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist eine Wärmeschutzschicht aus einem Wärmedämmstoff mit einer komplexen Perowskitstruktur, mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 2500°C, mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von mehr als $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sowie mit einer Sintertemperatur von mehr als 1400°C. Dieser Wärmedämmstoff zeichnet sich darüber hinaus durch eine komplexe Perowskit-Struktur aus, die sich durch die folgende allgemeinen Formel darstellen lässt: $A_{1+r} (B'^{1/3+x} B''^{2/3+y}) O_{3+z}$.

Dabei bedeutet A wenigstens ein Element der Gruppe (Ba, Sr, Ca, Be), B' wenigstens ein Element der Gruppe (Mg, Ba, Sr, Ca, Be) und B'' wenigstens ein Element der Gruppe (Ta, Nb). Alternativ kann der Wärmedämmstoff auch eine Zusammensetzung gemäß der folgenden Formel aufweisen: $A_{1+r} (B'^{1/2+x} B''^{1/2+y}) O_{3+z}$.

In diesem Fall kann für A wenigstens ein Element der Gruppe (Ba, Sr, Ca, Be), für B' wenigstens ein Element der Gruppe (Al, La, Nd, Gd, Er, Lu, Dy, Tb) und für B'' wenigstens ein Element der Gruppe (Ta, Nb) gewählt werden. Für beide vorgenannten Zusammensetzungen sollen im Rahmen dieser Erfindung auch soche Verbindungen mitumfasst sein, die eine leichte Abweichung von der Stöchiometrie zeigten, d. h. es soll gelten $-0,1 < r, x, y, z < 0,1$.

Es wurde gefunden, dass im Unterschied zu vielen anderen Materialien aus der Klasse der Perowskite diese vorgenannten Wärmedämmstoffe in geordneter Form eine Lagen-Struktur ausbilden, in der sich Lagen von B' und B'' Atomen entsprechend der Stöchiometrie abwechseln. Auch drei oder mehr Atome auf den B-Plätzen sind bei ungefährer Einhaltung der Stöchiometrie möglich, ebenso eine Mischung der Atome auf den A-Plätzen. Eine gewisse Abweichung von der Stöchiometrie im Bereich bis 5 % ist tolerierbar.

Ebenso sind Zusätze im Bereich von einigen, wenigen Prozessen von solchen Fremdkationen möglich, die nicht zu stark im Ionenradius von den ursprünglichen Kationen abweichen. Die Wärmedämmstoffe besitzen vorteilhaft einen hohen Ausdehnungskoeffizienten von mehr als $8 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ und eine geringe Sinterneigung. Typische Sintertemperaturen dieser Stoffe liegen regelmäßig oberhalb von 1400 °C.

Alle Wärmedämmstoffe weisen eine hohe Phasenstabilität bis oberhalb von 1350 °C auf. Die thermische Leitfähigkeit dieser Perowskite ist für den Einsatz als Wärmedämmstoff ebenfalls sehr günstig, da sie mit weniger als 3 W/m/K besonders niedrig ausfällt.

Ferner liegen die Schmelzpunkte dieser erfindungsgemäßen Wärmedämmstoffe regelmäßig oberhalb von 2000 °C, teilweise auch oberhalb von 2500 °C. Zusätzlich tritt bei dieser Klasse noch eine mittlere bis große Differenz zwischen den Kati-

onenmassen auf, was zusätzlich die thermische Leitfähigkeit verringert.

All diese Eigenschaften lassen die vorgenannten Materialien für die Anwendung als Wärmedämmsschicht-Material sehr geeignet erscheinen.

5

Ein besonders vorteilhafter Vertreter aus der Gruppe der vorgenannten Wärmedämmstoffe ist $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. Daneben sind auch $\text{Sr}(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Ca}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Sr}(\text{Sr}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ oder auch $\text{Sr}(\text{La}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ als besonders vorteilhaft zu nennen. Eine aus diesen Materialien aufgebaute Wärmeschutzschicht weist in der Regel einen Schmelzpunkt von etwa 3000 °C und eine nur sehr geringe Sinterneigung auf.

10

15

Spezieller Beschreibungsteil

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und einer Figur näher erläutert, ohne daß der Gegenstand der Erfindung dadurch beschränkt wird.

1. Eigenschaften des Wärmedämmstoffes

20

Eine besonders geeignete Wärmedämmsschicht aus dem vorteilhaften Wärmedämmstoff mit der Zusammensetzung $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ wurde zunächst durch eine Festkörperreaktion aus BaCO_3 , MgO und Ta_2O_5 hergestellt. Nach dem Pressen wurde das Material bei 1600°C für mehrere Stunden gesintert, ohne dass eine merkliche Sinterschrumpfung eintrat. Dies bestätigt die für die Anwendung als Wärmedämmsschicht erforderliche geringe Sinterneigung dieses Materials.

25

Analog kann $\text{Sr}(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ oder $\text{Ca}(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ aus Al_2O_3 und Ta_2O_5 und SrCO_3 bzw. CaCO_3 hergestellt werden. Allgemein gilt, dass die Elemente Barium, Strontium und Calcium vorteilhaft als Carbonate und die übrigen Elemente vorteilhaft als Oxide in einer Mischung vorgelegt werden. Die Mengen der

30

einzelnen Verbindungen werden entsprechend der vorgenannten stöchiometrischen Zusammensetzung ausgewählt. Durch eine Festkörperreaktion entstehen dann die gewünschten Perowskitste. Auch Zusammensetzungen mit einer leichten Abweichung von der Stöchiometrie, wie sie vormals genannt wurden, können durch geeignete Wahl der Ausgangsmengen erzielt werden.

Mit dem so hergestellten $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ wurde ein Dilatometerversuch durchgeführt. Die Figur zeigt das Ergebnis für dieses Material. Der Wärmedämmstoff weist eine thermische Ausdehnung bei 1000 °C von $10,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Standardmaterial YSZ und demnach ebenfalls sehr günstig für eine Anwendung als Wärmedämmsschicht.

15 2. Herstellung eines Wärmedämmsschichtsystems (WDS)

Der unter Punkt 1. über die Festkörperreaktion hergestellte Wärmedämmstoff mit der Zusammensetzung $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ kann weiter über die Sprühtrocknung granuliert und anschließend über thermische Spritzverfahren wie das atmosphärische Plasmaspritzen (APS) zu einem WDS-System verarbeitet werden. Dazu werden Nickel- oder Kobaltbasislegierungen über (Vakuum-) Plasmaspritzen zunächst mit einer MCrAlY (M = Co, Ni) Haftvermittlerschicht versehen (Dicke der Schicht ca. 50 - 500 µm). Anschließend wird über atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) die Wärmedämmsschicht aus dem erfindungsgemäßen Material in einer Schichtdicke von ca. 50 - 3000 µm aufgebracht. Alternativ kann man auch eine Zweilagen-Wärmedämmsschicht herstellen, indem zuerst eine Lage aus dem Standard-WDS Werkstoff YSZ aufgebracht wird und als oberste Lage der erfindungsgemäße Wärmedämmstoff, z. B. $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BMT) abgeschieden wird.

Liste der verwendeten Abkürzungen:

WDS = Wärmedämmsschicht

YSZ = Yttrium teil stabilisiertes Zirkonoxid

APS = atmosphärisches Plasmaspritzen

PVD = (physical vapor deposition) = physikalische

Vakuumabscheidung

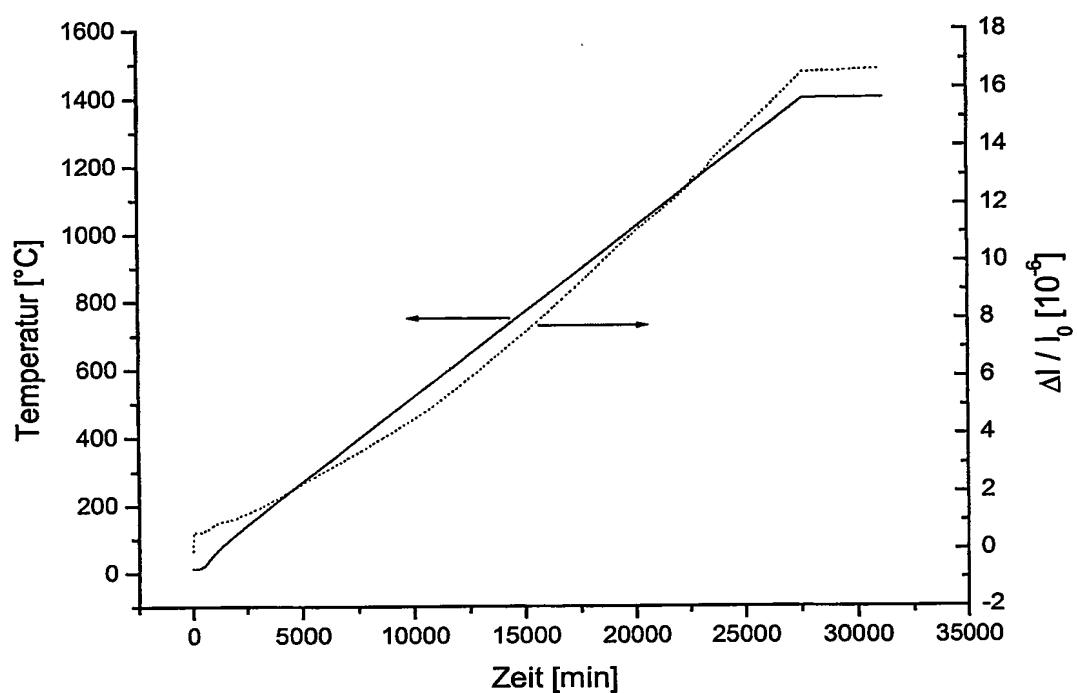
BMT = Ba(Mg, Ta)O₃

Patentansprüche

1. Wärmedämmstoff mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 2500°C, mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von mehr als $8 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ sowie mit einer Sintertemperatur von mehr als 1400°C, dadurch gekennzeichnet,
 - 5 - dass der Wärmedämmstoff eine Perowskitstruktur der allgemeinen Formel $A_{1+r} (B'^{1/3+x}B''^{2/3+y}) O_{3+z}$ aufweist, wobei gilt:
A = wenigstens ein Element der Gruppe (Ba, Sr, Ca, Be),
B' = wenigstens ein Element der Gruppe (Mg, Ca, Sr, Ba, Be), B'' = wenigstens ein Element der Gruppe (Ta, Nb) und $-0,1 < r, x, y, z < 0,1$;
- oder dass der Wärmedämmstoff eine Perowskitstruktur der allgemeinen Formel $A_{1+r} (B'^{1/2+x}B''^{1/2+y}) O_{3+z}$ aufweist, wobei gilt:
A = wenigstens ein Element der Gruppe (Ba, Sr, Ca, Be),
B' = wenigstens ein Element der Gruppe (Al, La, Nd, Gd, Er, Lu, Dy, Tb), B'' = wenigstens ein Element der Gruppe (Ta, Nb) und $-0,1 < r, x, y, z < 0,1$.
2. Wärmedämmstoff nach vorhergehendem Anspruch 1 bei dem der Wärmedämmstoff eine Zusammensetzung mit
20 $r = x = y = z = 0$ aufweist.
3. Wärmedämmstoff nach einem der vorhergehenden Anspüche 1 bis 2 mit der Zusammensetzung gemäß der Formel
 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$.
- 25 4. Verwendung des Wärmedämmstoffs nach einem der Anspüche 1 bis 3 als Wärmedämmsschicht auf der Oberfläche eines Bauteils.
- 30 5. Verwendung nach vorhergehendem Anspruch 4, bei der zwischen dem Bauteil und der Wärmedämmsschicht eine oder mehrere Zwischenschichten aus keramischen, glasigen oder

metallischen Werkstoffen angeordnet sind.

6. Verwendung nach vorhergehendem Anspruch 5, bei der zwischen dem Bauteil und der Wärmedämmsschicht eine MCrAlY-Legierung mit M = Co, Ni als Material für die Zwischenschicht angeordnet ist.
5
7. Verwendung nach vorhergehendem Anspruch 5, bei der zwischen dem Bauteil und der Wärmedämmsschicht eine (Platin-)Aluminidschicht als Material für eine Zwischenschicht angeordnet ist.
8. Verfahren zur Herstellung eines Wärmedämmstoffs nach 10 einen der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsmaterialien als Carbonate und/oder Oxide entsprechend der vorgenannten Stöchiometrie als Mischung vorgelegt werden, und diese Mischung einer Festkörperreaktion unterzogen wird, wobei der erzeugte Wärmedämmstoff die entsprechenden Stöchiometrie und die Perowskittstruktur aufweist.
15
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung derart hergestellt wird, dass der Perowskit nach der Festkörperreaktion eine Zusammensetzung gemäß 20 der Formel $A_{1+r} (B'^{1/3+x}B''^{2/3+y}) O_{3+z}$ oder gemäß der Formel $A_{1+r} (B'^{1/2+x}B''^{1/2+y}) O_{3+z}$ aufweist, mit
 $-0,1 < r, x, y, z < 0,1$.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch 25 gekennzeichnet, dass die Mischung derart hergestellt wird, dass der Perowskit nach der Festkörperreaktion eine Zusammensetzung gemäß der Formel $A_1 (B'^{1/3}B''^{2/3}) O_3$ oder gemäß der Formel $A_1 (B'^{1/2}B''^{1/2}) O_3$ aufweist.



Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 03/01924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B35/495 C23C4/10 F16L59/00 F01D5/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B C23C F16L F01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 275 151 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 20 July 1988 (1988-07-20) column 7, line 22-26; claim 1	1-3
A	---	4-10
X	US 4 752 594 A (MATSUMOTO KAZUTOSHI ET AL) 21 June 1988 (1988-06-21) column 1, line 14-24 column 2, line 24-31; examples 1,2	1-3, 8-10
A	---	4-7
X	EP 0 252 668 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 13 January 1988 (1988-01-13) examples claim 8	8-10
Y	---	1-3
A	---	4-7
	-/-	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report
25 September 2003	13/10/2003
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fortunati, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal
PCTApplication No
03/01924

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 017 504 A (VAN NESTE ANDRE ET AL) 25 January 2000 (2000-01-25) column 1, line 53-60 claims 1,2,10; examples column 2, line 43-62; claims 1,2 -----	8-10
Y		1-3
A		4-7
X	EP 0 838 446 A (NGK SPARK PLUG CO) 29 April 1998 (1998-04-29) page 1, line 26 page 6, line 5-23 tables 7,EX,27 tables 9,,EX.,13 tables 9,,EX,13 tables 10,EX,27 tables 11,EX,36-39 claims 1-8,27-29 -----	1,8
A		4-7
X	US 6 319 614 B1 (BEELE WOLFRAM) 20 November 2001 (2001-11-20) column 3, line 33-41; claims 1-25 -----	1-10
X	BHALLA A S ET AL: "The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology" MATERIALS RESEARCH INNOVATIONS, NOV. 2000, SPRINGER-VERLAG, GERMANY, vol. 4, no. 1, pages 3-26, XP002255214 ISSN: 1432-8917 cited in the application -----	1-3
A		4-7
X	page 7, left-hand column, paragraphs 2.1.1,SOLID,STATE,REACTION -----	8-10
A	DE 100 56 617 A (KERNFORSCHUNGSSANLAGE JUELICH) 29 May 2002 (2002-05-29) the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
INFORMATION ON PATENT FAMILY MEMBERSInternal Application No
PCT/EP 03/01924

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0275151	A	20-07-1988	JP	1875848 C		07-10-1994
			JP	5087444 B		16-12-1993
			JP	63170216 A		14-07-1988
			JP	63218516 A		12-09-1988
			JP	1087520 A		31-03-1989
			DE	3881064 D1		24-06-1993
			DE	3881064 T2		23-12-1993
			EP	0275151 A2		20-07-1988
			US	4853199 A		01-08-1989
US 4752594	A	21-06-1988	DE	3635415 A1		07-05-1987
			FR	2588857 A1		24-04-1987
			GB	2184432 A ,B		24-06-1987
			JP	1944882 C		23-06-1995
			JP	6073246 B		14-09-1994
			JP	62176004 A		01-08-1987
EP 0252668	A	13-01-1988	JP	62195895 A		28-08-1987
			JP	1841005 C		25-04-1994
			JP	5048562 B		21-07-1993
			JP	63019706 A		27-01-1988
			JP	1836859 C		11-04-1994
			JP	5050083 B		28-07-1993
			JP	63037507 A		18-02-1988
			JP	1916108 C		23-03-1995
			JP	6044407 B		08-06-1994
			JP	63037508 A		18-02-1988
			EP	0252668 A2		13-01-1988
			CA	1296177 C		25-02-1992
			DE	3776437 D1		12-03-1992
			US	4830995 A		16-05-1989
			JP	2113672 C		06-12-1996
			JP	5080764 B		10-11-1993
			JP	63152815 A		25-06-1988
US 6017504	A	25-01-2000	AU	757460 B2		20-02-2003
			AU	4597499 A		07-02-2000
			CA	2337002 A1		27-01-2000
			WO	0003947 A1		27-01-2000
			CN	1315920 T		03-10-2001
			EP	1098843 A1		16-05-2001
			JP	2002520248 T		09-07-2002
			NZ	509815 A		30-05-2003
EP 0838446	A	29-04-1998	JP	11071173 A		16-03-1999
			EP	0838446 A1		29-04-1998
			US	6117806 A		12-09-2000
US 6319614	B1	20-11-2001	WO	9826110 A1		18-06-1998
			DE	59703975 D1		09-08-2001
			EP	0944746 A1		29-09-1999
			JP	2001505620 T		24-04-2001
			KR	2000057498 A		15-09-2000
			US	2002172837 A1		21-11-2002
			US	2002028344 A1		07-03-2002
DE 10056617	A	29-05-2002	DE	10056617 A1		29-05-2002
			WO	0240745 A1		23-05-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternat
PCT/EP 03/01924

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10056617 A	EP	1334220 A1	13-08-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT 03/01924A. KLASSEFIZIERTUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C04B35/495 C23C4/10 F16L59/00 F01D5/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBiete

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C04B C23C F16L F01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 275 151 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 20. Juli 1988 (1988-07-20) Spalte 7, Zeile 22-26; Anspruch 1	1-3
A	---	4-10
X	US 4 752 594 A (MATSUMOTO KAZUTOSHI ET AL) 21. Juni 1988 (1988-06-21) Spalte 1, Zeile 14-24 Spalte 2, Zeile 24-31; Beispiele 1,2	1-3,8-10
A	---	4-7
X	EP 0 252 668 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 13. Januar 1988 (1988-01-13) Beispiele Anspruch 8	8-10
Y	---	1-3
A	---	4-7
	-/-	

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
25. September 2003	13/10/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Fortunati, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. s Aktenzeichen
PCT 03/01924

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 017 504 A (VAN NESTE ANDRE ET AL) 25. Januar 2000 (2000-01-25) Spalte 1, Zeile 53-60 Ansprüche 1,2,10; Beispiele Spalte 2, Zeile 43-62; Ansprüche 1,2 ----	8-10
Y		1-3
A		4-7
X	EP 0 838 446 A (NGK SPARK PLUG CO) 29. April 1998 (1998-04-29) Seite 1, Zeile 26 Seite 6, Zeile 5-23 Tabellen 7,EX,27 Tabellen 9,,EX.,13 Tabellen 9,,EX,13 Tabellen 10,EX,27 Tabellen 11,EX,36-39 Ansprüche 1-8,27-29 ----	1,8
A		4-7
X	US 6 319 614 B1 (BEELE WOLFRAM) 20. November 2001 (2001-11-20) Spalte 3, Zeile 33-41; Ansprüche 1-25 ----	1-10
X	BHALLA A S ET AL: "The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology" MATERIALS RESEARCH INNOVATIONS, NOV. 2000, SPRINGER-VERLAG, GERMANY, Bd. 4, Nr. 1, Seiten 3-26, XP002255214 ISSN: 1432-8917 in der Anmeldung erwähnt Seite 7, linke Spalte, Absätze 2.1.1,SOLID,STATE,REACTION ----	1-3
A		4-7
X		8-10
A	DE 100 56 617 A (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH) 29. Mai 2002 (2002-05-29) das ganze Dokument -----	1-10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0275151	A	20-07-1988		JP 1875848 C JP 5087444 B JP 63170216 A JP 63218516 A JP 1087520 A DE 3881064 D1 DE 3881064 T2 EP 0275151 A2 US 4853199 A		07-10-1994 16-12-1993 14-07-1988 12-09-1988 31-03-1989 24-06-1993 23-12-1993 20-07-1988 01-08-1989
US 4752594	A	21-06-1988		DE 3635415 A1 FR 2588857 A1 GB 2184432 A ,B JP 1944882 C JP 6073246 B JP 62176004 A		07-05-1987 24-04-1987 24-06-1987 23-06-1995 14-09-1994 01-08-1987
EP 0252668	A	13-01-1988		JP 62195895 A JP 1841005 C JP 5048562 B JP 63019706 A JP 1836859 C JP 5050083 B JP 63037507 A JP 1916108 C JP 6044407 B JP 63037508 A EP 0252668 A2 CA 1296177 C DE 3776437 D1 US 4830995 A JP 2113672 C JP 5080764 B JP 63152815 A		28-08-1987 25-04-1994 21-07-1993 27-01-1988 11-04-1994 28-07-1993 18-02-1988 23-03-1995 08-06-1994 18-02-1988 13-01-1988 25-02-1992 12-03-1992 16-05-1989 06-12-1996 10-11-1993 25-06-1988
US 6017504	A	25-01-2000		AU 757460 B2 AU 4597499 A CA 2337002 A1 WO 0003947 A1 CN 1315920 T EP 1098843 A1 JP 2002520248 T NZ 509815 A		20-02-2003 07-02-2000 27-01-2000 27-01-2000 03-10-2001 16-05-2001 09-07-2002 30-05-2003
EP 0838446	A	29-04-1998		JP 11071173 A EP 0838446 A1 US 6117806 A		16-03-1999 29-04-1998 12-09-2000
US 6319614	B1	20-11-2001		WO 9826110 A1 DE 59703975 D1 EP 0944746 A1 JP 2001505620 T KR 2000057498 A US 2002172837 A1 US 2002028344 A1		18-06-1998 09-08-2001 29-09-1999 24-04-2001 15-09-2000 21-11-2002 07-03-2002
DE 10056617	A	29-05-2002		DE 10056617 A1 WO 0240745 A1		29-05-2002 23-05-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zum gleichen Patentfamilie gehören

Internatc : Aktenzeichen

PCT/DE 03/01924

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10056617 A	EP	1334220 A1	13-08-2003